

DERWENT-ACC-NO: 1992-403159

DERWENT-WEEK: 199249

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Depositing thin films of complex oxide superconductors -  
comprises cleaning surface of silicon@ water with  
hydrogen fluoride and heating at specified temp. and  
pressure

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO ELECTRIC CO[SUME]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0087916 (March 26, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
JP 04300273 A	October 23, 1992	N/A	004	C04B
041/89				

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04300273A	N/A	1991JP-0087916	March 26, 1991

INT-CL (IPC): C01G001/00, C01G003/00 , C04B041/89 , C23C014/06 ,  
H01L039/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04300273A

BASIC-ABSTRACT:

The process comprises cleaning the surface of Si wafer with dil., HF, and then heating the Si wafer to 900 deg.C. for higher in vacuum of  $1 \times 10^{-6}$  Torr or higher vacuum degree.

Pref. the cleaned surface of the Si wafer is a (100) plane. The process pref. comprises depositing a Y2O3 thin film on the cleaned wafer surface as a buffer layer, and then depositing a thin film of complex oxide SC thereon. The Y2O3 buffer layer has an (110) orientation; the oxide SC film to be deposited on the wafer is a complex oxide thin film based in Y, Ba and Cu, and having a (110) orientation.

USE/ADVANTAGE - Provides thin films of Y based SCs etc., with controlled crystal orientation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L03 U11 U14

CPI-CODES: L04-A01; L04-C09; L04-C10F; L04-E09;

EPI-CODES: U11-B03; U14-F02A;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-300273

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/89	Z A A Z	8821-4G		
C 0 1 G 1/00		S 7158-4G		
	3/00	Z A A 7158-4G		
C 2 3 C 14/06	Z A A	8414-4K		
H 0 1 L 39/24	Z A A B	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-87916	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月26日	(72) 発明者	中西 秀典 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	鹿田 真一 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	糸▲崎▼ 秀夫 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 越場 隆

(54) 【発明の名称】 複合酸化物超電導薄膜の成膜方法

(57) 【要約】

【目的】 Si基板上に、膜特性の優れた複合酸化物超電導薄膜を再現性良く成膜する。

【構成】 Si基板の成膜面を希HF（弗化水素）酸液で洗浄する第1工程と、該第1工程後に該Si基板を $10^{-6}$  Torr以上の高真空中で900℃以上に加熱する第2工程と、清浄化された前記Siウェハ上にY、O、薄膜によるパッファ層を成膜する第3工程と、該第3工程後に該パッファ層上に複合酸化物超電導薄膜を成膜する第4工程とを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siウェハを基板として酸化物超電導薄膜を作製する方法において、Siウェハの成膜面を希HF（弗化水素）酸液で洗浄する第1工程と、該第1工程後に該Siウェハを $1 \times 10^{-6}$  Torr以上の高真空中で900℃以上に加熱する第2工程とを含むことを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法。

【請求項2】 請求項1に記載された方法において、前記Siウェハの成膜面が（100）面であることを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載された方法において、前記第1および第2の工程により清浄化された前記Siウェハ上にY、O<sub>2</sub>薄膜によるパフファ層を成膜する第3工程と、該第3工程後に該パフファ層上に複合酸化物超電導薄膜を成膜する第4工程とを含むことを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法。

【請求項4】 請求項3に記載された方法において、前記Y、O<sub>2</sub>薄膜が（110）配向していることを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法。

【請求項5】 請求項4に記載された方法において、前記第4工程において成膜される酸化物超電導薄膜が、Y、BaおよびCuの（110）配向した複合酸化物薄膜であることを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物超電導薄膜の作製方法に関する。より詳細には、本発明は、Y系等のCu複合酸化物による超電導薄膜の成膜にあたって、特にSiウェハを基板として所望する結晶配向性を制御性良く形成するための新規な方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 超電導現象は、液体ヘリウムによる冷却が必須な極低温における固有の現象であると考えられていた。しかしながら、1986年にベドノーツ、ミュラー等によって $[\text{La, Ba}]_2\text{CuO}_4$ が30Kで超電導状態を示すことが報告されて以来、1987年には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の超電導臨界温度が90Kであることがチュー等により報告され、続いて1988年には所謂Bi系等の複合酸化物系超電導材料が100K以上の臨界温度を有することが前田等により報告された。

【0003】 これらの一連の複合酸化物系超電導材料は、廉価な液体窒素による冷却で超電導現象を実現することができるので、超電導技術の実用的な応用の可能性が俄に取り沙汰されるようになってきた。また、当初は固相反応法により焼結体として合成されていた複合酸化物系超電導材料は、今日では薄膜として合成することにより、除々に品質の高いものが得られるようになってきている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 酸化物超電導薄膜の工

レクトロニクスへの応用を考えた場合、特に結晶方位のそろった薄膜を成膜することが求められる。即ち、酸化物超電導材料は、その超電導特性に顕著な結晶異方性を有していることが知られており、目的とする用途に応じて、成膜時にその結晶配向性を制御する必要がある。

【0005】 従って、例えば、酸化物超電導薄膜を基板の成膜面と平行に超電導電流を流す超電導電路として利用する場合は、結晶のc軸が基板の成膜面と直角になるように酸化物超電導薄膜を成膜する必要がある。即ち、このような用途で求められる酸化物超電導薄膜は（001）配向膜である。また、積層型SIS素子等への応用においては、超電導電流を基板の成膜面と垂直に流す必要がある。従って、この場合は、超電導薄膜の結晶c軸が基板の成膜面と平行になるように、即ち、（100）配向膜または（110）配向膜となるように酸化物超電導薄膜を成膜する必要がある。

【0006】 これに対して、複合酸化物超電導体は一般に複雑な結晶構造を有しており、特定の材料の基板上に特定の条件で成膜した場合にのみ、特定の結晶配向性を形成することができる。即ち、酸化物超電導薄膜を成膜する際に使用する下地基板としては、酸化物超電導材料と格子マッチングがとれ、且つ、酸化物超電導材料との元素の相互拡散が少ない材料を選択する必要がある。具体的には、MgO単結晶の（100）面や、SrTiO<sub>3</sub>単結晶の（100）面または（110）面等が使用されている。

【0007】 しかしながら、上述のような酸化物単結晶基板は、一般に高価な上に供給が少なく、酸化物超電導体の実用化を考えた場合に極めて不利な要件のひとつであると考えられている。又、酸化物単結晶基板は大径のものが入手し難く、酸化物超電導薄膜が今後大面積化していくことを考えた場合に適切な材料とは考え難い。そこで、廉価且つ高品質な基板材料として現在最も安定に供給されているSiウェハを下地基板として酸化物超電導薄膜を作製することが提案されている。

【0008】 ところが、酸化物超電導薄膜の成膜のためにSi基板を使用した場合には、酸化物超電導薄膜と基板材料であるSiとの反応により、得られる薄膜の超電導特性が著しく劣化または消失する場合がある。

【0009】 また、基板材料との反応を防止する目的で、基板の成膜面上にパフファ層を形成した上で酸化物超電導薄膜を成膜する方法も提案されているが、酸化物超電導薄膜の結晶方位を制御できるほど高品質なパフファ層はまだ知られていない。

【0010】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、結晶配向性を自在に制御しつつ、Si基板上で酸化物超電導薄膜を成膜することができる新規な超電導薄膜の作成方法を提供することをその目的としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明に従う

3

と、Siウェハを基板として酸化物超電導薄膜を作製する方法において、Siウェハの成膜面を希HF（希フ化水素）酸液で洗浄する第1工程と、該第1工程後に該Siウェハを $1 \times 10^{-6}$  Torr以上の高真空中で900℃以上に加熱する第2工程とを含むことを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法が提供される。

【0012】更に、本発明の好ましい実施態様に従うと、上記本発明に係る方法において、前記第1および第2の工程により清浄化された前記Siウェハ上に $Y_2O_3$ 薄膜によるパッファ層を成膜する第3工程と、該第3工程後に該パッファ層上に複合酸化物超電導薄膜を成膜する第4工程とを含むことを特徴とする複合酸化物超電導薄膜の成膜方法が提供される。

【0013】

【作用】本発明に係る酸化物超電導薄膜の成膜方法は、Siウェハの成膜面を、後述する特定の処理に付した後パッファ層を形成する工程を含むことをその主要な特徴としている。

【0014】即ち、本発明に係る方法において、目的とする複合酸化物超電導薄膜がY-Ba-Cu複合酸化物の（110）配向膜である場合、基板として使用するSiウェハは（100）面を成膜面とする。

【0015】（100）面を成膜面としたSiウェハに対して、まず、この基板の表面を、希フ化水素（HF）酸液（50%）で洗浄し、更に、 $10^{-6}$  Torr以上の高真空中で900℃以上に加熱する処理を行う。このような処理により、Siウェハの表面は極めて高度に清浄化される。換言すれば、この清浄化処理時の温度および真空度が上記範囲よりも低い場合は、十分な効果が得られない。

【0016】次に、上記清浄化したSiウェハ上に、パッファ層として膜厚300Å～1000Åの $Y_2O_3$ 薄膜を成膜\*

4

\*する。ここで、前述のように、基板の成膜面は（100）面であることから、 $Y_2O_3$ 薄膜は（110）配向する。尚、パッファ層の膜厚が上記範囲よりも薄い場合は、基板から酸化物超電導薄膜へのSiの拡散を阻止することができない。逆に、パッファ層がこれよりも厚い場合は、パッファ層の表面性状が劣化して、パッファ層上に成膜する酸化物超電導薄膜の膜特性がかえって劣化する。

【0017】以上のような操作により形成された $Y_2O_3$ 薄膜を下地パッファ層として成膜されたYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜は、良好に（110）配向しており、また、表面性状も優れている。

【0018】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、以下の開示は本発明の一実施例に過ぎず、本発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

【0019】

【実施例】本発明に係る成膜方法に従って、Y-Ba-Cu複合酸化物の（110）配向膜を作製した。

【0020】基板としては、（100）面を成膜面とした10枚のSiウェハを用意した。

【0021】まず、5枚のSiウェハを、50%の希フ化水素酸液で洗浄した後、 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下に排気した炉中で、930℃に10分間保持した。

【0022】次に、上記の処理を終えたSiウェハ5枚と、その他のSiウェハ5枚に対して、それぞれ $Y_2O_3$ 薄膜を成膜した。成膜法はMBE法とし、ターゲットとしては金属Yを使用した。また、Yの蒸着処理中は、成膜面に対して酸素ガスを吹き付けてYを酸化させた。成膜条件は、下記の表1に示す通りである。

【0023】

【表1】

基板温度	720 [℃]
ガス圧力	$1 \times 10^{-5}$ [Torr]
成膜速度	0.2 [Å/分]
膜厚	300 [Å]

【0024】最後に、上記パッファ層を装荷した10枚のSiウェハの各々に、マグネトロンスパッタリング法によりY-Ba-Cu複合酸化物薄膜を成膜した。使用したターゲットは、Y:Ba:Cuの比が1:2:3.8となるように

調製された複合酸化物焼結体である。下記の表2に示す通りである。

【0025】

【表2】

基板温度	600 [℃]
ガス組成	20%のO <sub>2</sub> を含むAr
ガス圧力	0.5 [Torr]
成膜速度	18 [Å/分]
膜厚	1000 [Å]

【0026】以上のようにして作製した10個の試料について、それぞれ超電導臨界温度 $T_c$ および臨界電流密度 $J_c$ を測定した。測定結果は表3に示す。尚、臨界電流\*

\*密度 $J_c$ は、77Kで測定した。  
【0027】  
【表3】

試料 番号	臨界電流密度 [A/cm <sup>2</sup> ]	臨界温度 [K]	加熱清浄化 処理の有無
01	$3 \times 10^5$	84	有
02	$8 \times 10^4$	80	有
03	$2 \times 10^4$	78	有
04	$4 \times 10^4$	79	有
05	$1 \times 10^5$	81	有
06	—	47	無
07	—	35	無
08	—	41	無
09	—	27	無
10	—	43	無

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る方法によれば、Siウェハを基板として使用しながら、結晶配向性の優れた複合酸化物超電導薄膜を成膜することが可能になる。

【0029】酸化物超電導薄膜作製におけるSiウェハの

30 使用は、基板が廉価で供給が安定していることだけではなく、微細加工技術等についての膨大な技術的蓄積により、種々のデバイスの作製にも有利に作用する。また、Siウェハは、相当大径のものが廉価に供給されており、酸化物超電導薄膜の大面积化にも充分対応できる。